

SIMULAÇÃO DA CINÉTICA REACIONAL PARA PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Claudemi Alves Nascimento¹; Cláudia Bezerra Silva¹; Francisco Josimar Queiroz¹; José Jaílson Nicácio Alves¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

E-mail para contato: claudemi.alves@eq.ufcg.edu.br

RESUMO: O biodiesel tem demonstrado um grande potencial como substituto do diesel oriundo do petróleo. Trata-se de um combustível obtido a partir de óleos vegetais que apresenta um baixo impacto ambiental e é praticamente livre de enxofre e aditivos. A obtenção de biodiesel pode ser feita através do processo de transesterificação com um catalizador básico. Diante disso, modelos matemáticos podem ser implementados de maneira que venham a descrever satisfatoriamente as reações que ocorrem no processo de transesterificação mencionado. Dessa forma, o objetivo deste trabalho consiste em, utilizando um modelo cinético reacional desenvolvido por Komers (2002), que considera a utilização de um álcool genérico (ROH) e a formação de sabão, realizar uma análise preditiva do processo de produção de biodiesel, via simulação numérica no software Matlab[®] 2013b, avaliando-se a conversão final em biodiesel e sabão durante o processo. Ao final do trabalho, foi possível comparar os diferentes resultados de conversão em biodiesel e sabão, obtidos a partir da seleção de diferentes métodos de regressão dos parâmetros cinéticos e da modificação de variáveis de processo, e concluir que, o método que indicou a maior produção máxima de biodiesel foi o método de Runge-Kutta, que a produção de biodiesel ocorreu de maneira mais rápida ao aumentar-se a temperatura, porém, não alterando a seletividade em biodiesel, e o aumento da razão molar de álcool para triglicerídeos provocou um aumento no consumo dos triglicerídeos.

Palavras-chave: Biodiesel, Modelagem, Simulação, Transesterificação.

1. INTRODUÇÃO

A dependência da humanidade com relação a utilização de combustíveis fósseis, a possível escassez dessa fonte energética e o agravamento que estes trazem ao fenômeno do aquecimento global, fez surgir no mundo a necessidade de buscar-se fontes alternativas e menos poluentes de combustíveis (Campbell, 1997).

Neste contexto, de combustíveis menos poluentes, o biodiesel surge como uma dessas fontes alternativas de energia e com um grande potencial de pesquisa acerca de métodos para seu processo de produção. Diante disso, a realização de simulações computacionais do processo de produção do biodiesel desempenha papel fundamental na obtenção de informações de processo, como razões de alimentação, temperaturas de operação e taxas máximas de conversão.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Dessa forma, o desenvolvimento deste projeto tem como objetivo, utilizando um modelo cinético reacional desenvolvido por Komers (2002), que considera a utilização de um álcool genérico (ROH) e a formação de sabão, realizar uma análise preditiva do processo de produção de biodiesel, via simulação numérica no software Matlab® 2013b, avaliando-se a conversão final em biodiesel e sabão durante o processo, levando-se em consideração a influência de diferentes métodos de regressão dos parâmetros cinéticos, como Runge-Kutta e Gepasi, assim como a influência da modificação de variáveis de processo tais como razão de alimentação de triglicerídeo/álcool e temperatura.

2. METODOLOGIA

Para a realização da simulação, a descrição do modelo cinético para reação de transesterificação do biodiesel é de essencial importância. Diversos modelos cinéticos são relatados na literatura. Um desses diversos modelos cinéticos desenvolvidos consiste em um modelo desenvolvido por Komers (2002).

O modelo cinético de Komers (2002) é desenvolvido a partir da metanólise de óleos vegetais utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalizador. Uma generalização é feita durante a abordagem do modelo cinético desenvolvido, em que se descreve o álcool como sendo de qualquer tipo, designado por ROH, assim como o catalisador básico (Turner, 2005).

O desenvolvimento do modelo cinético começa a partir de algumas simplificações, tais como: o fato de que a concentração de ácidos graxos livres é negligenciável; de todas as reações teóricas possíveis somente duas procedem para a formação de produtos, álcoolise dos glicerídeos (TG, DG, MG) e a saponificação de TG, DG, MG, ou ésteres alquílicos (E); de todos os isômeros de TG, DG, MG, e E procedem as mesmas taxas de reação, assim como os mesmos mecanismos; a álcoolise é catalisada por OH⁻ ou RO⁻ íons; e as concentrações de OH⁻ e RO⁻ íons são muito menores com relação as de TG e ROH.

O número de equações diferenciais que descrevem as reações e a complexidade de resolução destas são reduzidos a partir das simplificações assumidas no parágrafo anterior, sendo que as equações diferenciais que descrevem a modelagem matemática acerca do comportamento reacional do processo estão descritas nas Equações 1-6.

$$-\frac{dTG}{dt} = b.OH.(k_2.TG.ROH - k_{2r}.DG.E) + a.OH.k_9.TG \quad (1)$$

$$-\frac{dDG}{dt} = b.OH.(-k_2.TG.ROH + k_{2r}.DG.E + k_4.DG.ROH - k_{4r}.MG.E) + a.OH.(-k_9.TG + k_{10}.DG) \quad (2)$$

$$-\frac{dMG}{dt} = b.OH.(-k_4.DG.ROH + k_{4r}.MG.E + k_6.MG.ROH - k_{6r}.G.E) + a.OH.(-k_{10}.DG + k_{11}.MG) \quad (3)$$

$$\frac{dG}{dt} = b.OH.(k_6.MG.ROH - k_{6r}.G.E) + a.OH.k_{11}.MG \quad (4)$$

$$-\frac{dROH}{dt} = \frac{dE}{dt} = a.OH.(k_2.TG.ROH - k_{2r}.DG.E + k_4.DG.ROH - k_{4r}.MG.E + k_6.MG.ROH - k_{6r}.G.E - k_8.E) \quad (5)$$

$$-\frac{dOH}{dt} = \frac{dA}{dt} = b.OH.k_8.E + a.OH.(k_9.TG + k_{10}.DG + k_{11}.MG) \quad (6)$$

Após a apresentação do modelo cinético de equações a serem utilizados para a simulação, os dados referentes as constantes de velocidade específica, obtidos a partir de procedimentos experimentais do processo de produção de biodiesel, realizados por Komers (2002), utilizando-se de óleo de colza e hidróxido de potássio (KOH) como catalizador, encontram-se na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Dados cinéticos reacionais

Constante de Velocidade Específica (dm ³ .mol ⁻¹ .min ⁻¹)	Caso 1 (22,75 °C)	Caso 2 (22,75°C)	Caso 3 (45,5°C)
<i>k</i> ₂	7,779	5,949	0,4891
<i>k</i> _{2r}	3,843	2,980	0,1659
<i>k</i> ₄	8,594	9,399	1,7465
<i>k</i> _{4r}	2,528	7,311	0,6974
<i>k</i> ₆	23,65	15,18	0,5517
<i>k</i> _{6r}	0,7029	0,6982	0,0373
<i>k</i> ₈	0,0234	0,0133	2,2167e-04
<i>k</i> ₉	0,1365	0,3436	0,0279
<i>k</i> ₁₀	0,3504	0,7474	0,1372
<i>k</i> ₁₁	0,1925	0,4654	0,0167

Para a obtenção dos dados necessários para a determinação das constantes de velocidade específica, a partir da Lei de Arrhenius, dois diferentes métodos de regressão de dados foram utilizados, Runge-kutta (método 1) e Gepasi (método 2). Dessa forma, utilizando destes diferentes métodos de regressão e diferentes temperaturas, três diferentes casos foram avaliados, um primeiro, que utiliza do método 1 a uma temperatura de reação de 22,75 °C, um segundo, que

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

utiliza do método 2 a uma temperatura de reação também de 22,75 °C, e um terceiro que leva em consideração o método 2 porém a uma temperatura de 45,5 °C.

Além desses três diferentes casos, um quarto caso foi simulado, considerando uma razão molar de alimentação de álcool/triglicerídeo, n , duas vezes maior do que no caso 1. Como a razão molar não tem influência sobre as constantes de velocidade específica, os valores destas correspondem aos mesmos do caso 1. Todos esses diferentes casos simulados apresentam o intuito de comparar-se os diferentes resultados de conversão em biodiesel e sabão obtidos ao final do processo.

Com base nos dados referentes aos quatro diferentes casos citados, realizou-se a implementação e simulação do modelo computacional do processo no software Matlab® 2013b e os resultados correspondentes foram obtidos. O algoritmo desenvolvido no software comercial resolve os modelos das equações diferenciais, Equações 1-6, através do método de integração de Runge-Kutta de quarta ordem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com as simulações realizadas a partir do software Matlab® 2013b pode-se obter os gráficos e tabelas referentes ao comportamento das concentrações normalizadas com relação ao perfil de tempo. Os gráficos abaixo demonstram a análise preditiva da reação de formação do biodiesel, assim como o consumo e a formação de outros compostos paralelos a formação do mesmo. Nas Figuras 1-2, os comportamentos das simulações são avaliados por dois diferentes métodos de análise das constantes cinéticas.

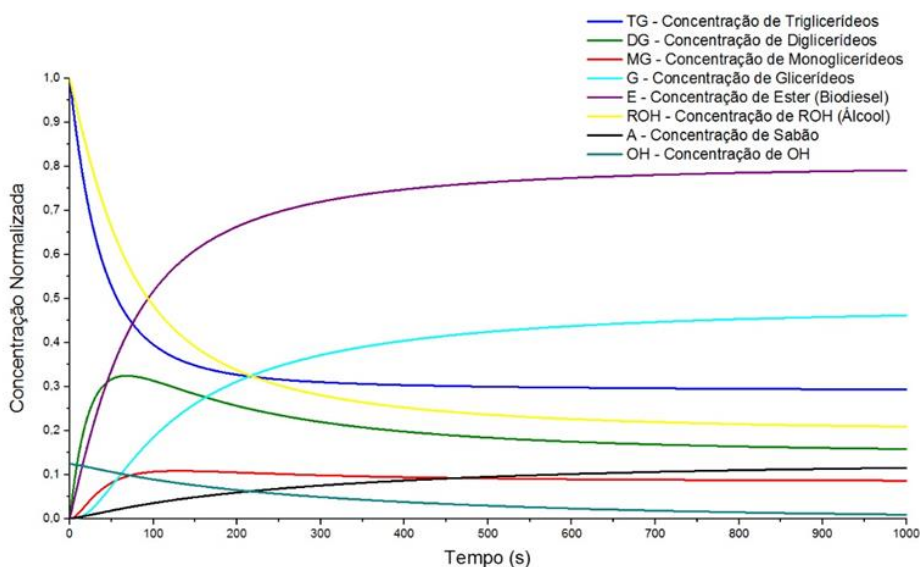


Figura 1- Evolução da reação pelo método 1 (Runge-Kutta), $n = 2,0233$, $p = 0,1225$, $T=22,75^{\circ}\text{C}$.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

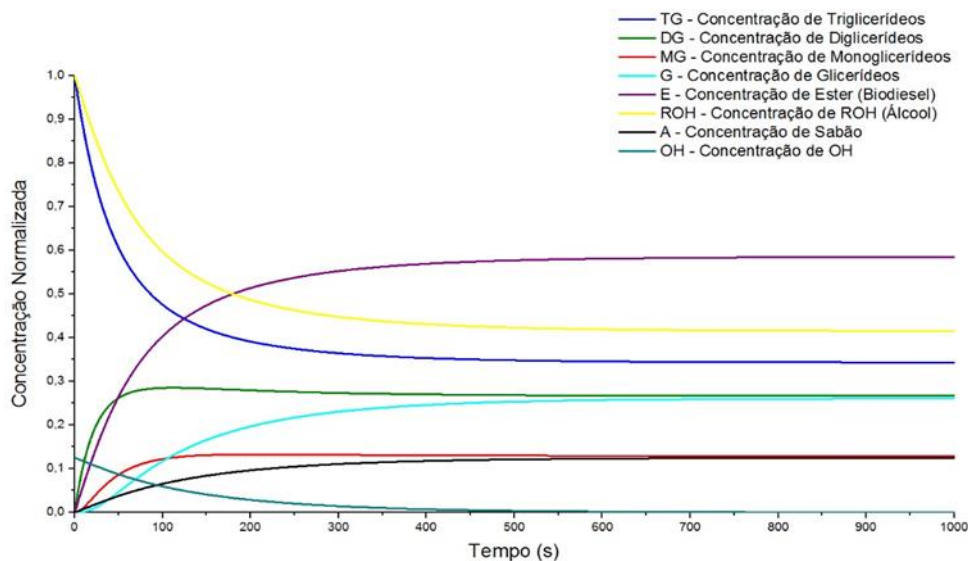


Figura 2 - Evolução da reação pelo método 2 (Gepasi), $n = 2,0233$, $p = 0,1225$, $T = 22,75^{\circ}\text{C}$.

Realizando um comparativo entre os gráficos apresentados nas Figuras 1-2, observa-se que as curvas de consumo e formação das substâncias apresentados na Figura 1 predizem um comportamento mais próximo do valor de teórico obtido por Komers (2002), vide Tabela 2.

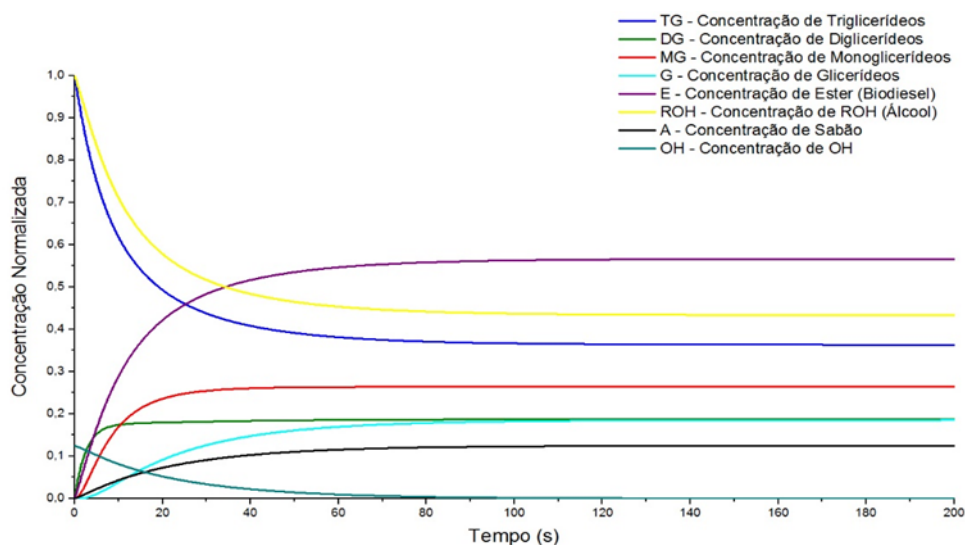


Figura 3 - Evolução da reação pelo método 2 (Gepasi) a diferente temperatura, $n = 2,0233$, $p = 0,1225$, $T=45,5^{\circ}\text{C}$.

A partir de modificações realizadas na temperatura do processo, de um valor de $22,75^{\circ}\text{C}$ para $45,5^{\circ}\text{C}$, considerando as constantes cinética obtidas pelo método 2, observa-se que o tempo necessário para reação diminui de aproximadamente 500 segundos para 80 segundos, como pode ser visto comparando-se as Figuras 2 e 3. Observa-se ainda que o aumento da temperatura não afeta a seletividade em biodiesel.

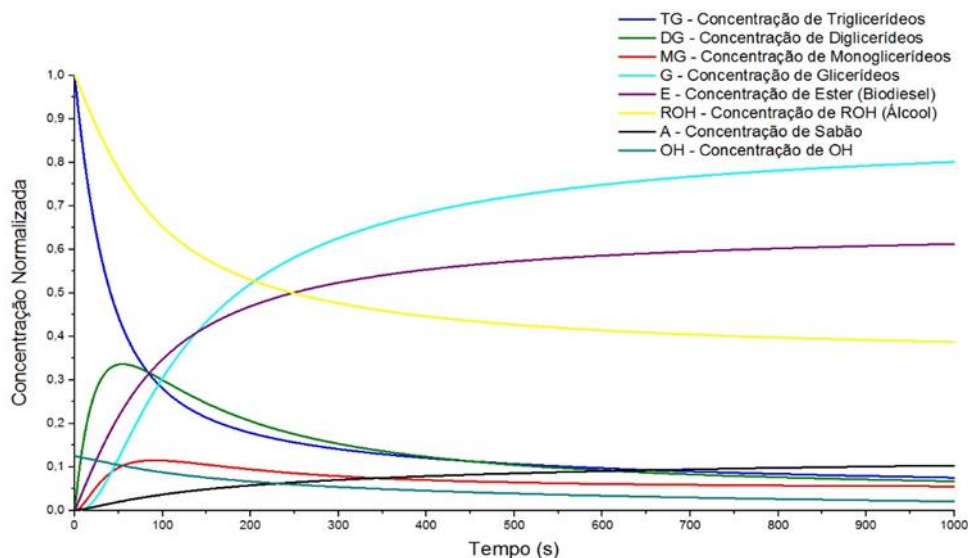


Figura 4 - Influência do aumento da razão molar álcool/triglicerídeo, $n = 4,0466$, $p = 0,1225$, $T = 22,75$.

Modificando-se agora a razão molar, n , de metanol para triglicerídeo de um valor de 2,0233 para 4,0466, observa-se um aumento no consumo de triglicerídeos, resultado este esperado tendo em vista que a primeira etapa da reação para produção do biodiesel consiste da mistura destes dois reagentes (triglicerídeos e metanol).

Tabela 2 - Comparação entre as concentrações finais normalizadas.

Fonte	Concentrações normalizadas				
	TG	DG	MG	G	E
Komers (2002)	0,3000	0,2100	0,1000	0,3900	0,7200
Caso 1	0,2936	0,1583	0,0867	0,4614	0,7909
Caso 2	0,4330	0,2667	0,1291	0,2609	0,5846
Caso 3	0,3635	0,1873	0,2639	0,1853	0,5664
Caso 4	0,0758	0,0676	0,0558	0,8008	0,6123

Diante dos resultados mostrados através dos gráficos (Figuras 1-4) foi possível construir a Tabela 2, que relaciona as concentrações normalizadas dos reagentes e produtos ao final do processo. A partir da Tabela 2, é possível calcularmos o desvio médio relativo das simulações 1 e 2 com base nos valores encontrados por Komers (2002). Os valores para os desvios médios relativos encontram-se listados na Tabela 3 abaixo.

Observa-se então a partir dos desvios médio relativos para as simulações 1 e 2 que a simulação 1, que possui os valores das constantes cinéticas obtidas a partir do método de Runge-Kutta, possui os valores que melhor se adequam ao modelo proposto por Komers (2002).

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Tabela 3 - Desvios médios relativos aos valores de Komers (2002).

Desvios Relativos						
	TG	DG	MG	G	E	Desvio Médio Relativo
Simulação 1	0,2133	0,2462	0,1333	0,1830	0,0985	0,1749
Simulação 2	0,4433	0,2700	0,2910	0,3310	0,1880	0,3047

4. CONCLUSÕES

As observações dos resultados das simulações, feitas a partir do software Matlab® 2013b, demonstram que, se comparando os dois métodos de busca para determinação das constantes cinéticas, realizadas experimentalmente por Komers (2002), aquele que indicou a maior produção máxima de biodiesel foi o método de Runge-Kutta (Figura 1).

Ao efetuar-se um aumento na temperatura do processo, observou-se que a produção de biodiesel ocorreu de maneira mais rápida, porém, não alterando a seletividade em biodiesel.

Observou-se ainda que ao aumentar-se a razão molar, n , de álcool para triglicerídeos, obteve-se um aumento no consumo dos triglicerídeos, pois quanto mais álcool disponível para reagir com o triglicerídeo, maior será o consumo deste último.

Verificou-se ainda que o modelo foi capaz de prever a produção de sabão e que, em todas as simulações, observou-se a produção deste componente, que apesar de ter sido formado em concentrações normalizadas baixas, ainda representa um ponto bastante negativo para o processo, tendo em vista que, segundo a literatura (Turner, 2005), é causador de problemas em equipamentos do processo, como incrustações nas paredes de reatores, diminuição da seletividade em biodiesel e dificuldade na separação de fases em etapas posteriores do processo.

5. NOMENCLATURA

- A - Sabão
- DG - Diglicerídeo
- E - Éster Alquílico (Biodiesel)
- G - Glicerol
- k - Constante de velocidade específica
- MG - Monoglicerídeo

- n - Razão molar Álcool/Triglicerídeo
 p - Razão molar Catalizador/Triglicerídeo
 ROH - Álcool Genérico
 TG - Triglicerídeo
 T - Temperatura

6. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPQ e aos colegas e professores do Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

7. REFERÊNCIAS

CAMPBELL, C. J. **The Coming Oil Crisis**. Essex, England: Multi-Science Publishing Company and Petroconsultants S.A., 1997.

KOMERS, K; SKOPAL, F; STLOUKAL, R; MACHEK, J. Kinetics and mechanism of the KOH - catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, p. 728-737, 2002.

TURNER, T L. **Modeling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production**. Master of Science in Mechanical Engineering Thesis. Raleigh (North Carolina), p. 76, 2005.